

Détermination d'une chaleur de réaction par méthode calorimétrique (manipulation : classes de 1^{ère} S)

par R. RICHELMI
Lycée d'Estienne d'Orves, 06000 Nice

Cette manipulation est proposée aux élèves des classes de Première S pour une durée de 1 h 30.

Les élèves pourront répondre à toutes les questions posées à condition d'avoir traité les parties du programme suivant :

- **Chimie** : Pile DANIELL - Potentiels normaux d'Oxydo-Réduction
- **Physique** : Énergie Potentielle - Énergie Cinétique - Calorimétrie - Énergie électrique.

Pour la durée de 1 h 30 : Les Élèves pourront réaliser toute la partie pratique qui est simple et courte.

- répondre impérativement en cours aux questions : a - b - c - d - e - f - g.
- éventuellement on répondra oralement aux questions du **h**.

Toutes suggestions, critiques ou améliorations seront les bienvenues.

1. FICHE ÉLÈVE

1.1. Objectif

Déterminer expérimentalement la quantité de chaleur dégagée au cours de la réaction d'oxydo-réduction : Zinc (métal) et sulfate de Cuivre (en solution aqueuse).

1.2. Matériel

- 1 balance ROBERVAL - Masses marquées.
- 1 bouteille «Thermos» - bouchon à 1 trou.

- 1 thermomètre au $1/10^{\circ}\text{C}$ (max. : 32°) muni d'une butée (élastique).
- 1 papier lisse pour déposer le Zinc.
- 1 éprouvette de 250 ml.

Produits

- Zinc en poudre.
- Sulfate de cuivre (cuivrique) en solution : $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

1.3. Mode opératoire

Préparer dans l'éprouvette 200 ml de Solution CuSO_4 , verser dans le Thermos. Repérer la température initiale θ_i après équilibre thermique. (On a préalablement rebouché l'enceinte «thermos» et placé le thermomètre). Peser le zinc en excès, 5 à 6 g ; la double pesée est donc inutile. Verser alors en une seule fois le zinc dans le thermos, reboucher et agiter énergiquement. Repérer θ_g , température maximale atteinte.

Suivant le temps disponible :

Matériel complémentaire : dispositif à filtration - 1 verre à pied - 1 bécher - 1 lame de zinc bien décapée. Soude $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Expériences :

- a) Filtrer la solution contenue dans le «thermos» après réaction. Conserver filtrat et papier filtre.
- b) Plonger la lame de zinc dans un bûcher contenant la solution cuivrique. La retirer presque immédiatement. Observer, puis la laisser alors plusieurs minutes à nouveau dans la solution.

1.4. Répondre au questionnaire

Données : $\theta_i = 19,8^{\circ}\text{C}$

$\theta_g = 29,8^{\circ}\text{C}$

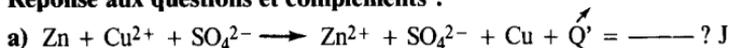
Capacité calorifique ou thermique de l'ensemble calorimètre, accessoires, $\Gamma = 125 \text{ J.K}^{-1}$ (suivant le calorimètre utilisé).

Chaleur massique de l'eau $c_e = 418 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur massique du zinc }
 Chaleur massique du cuivre } $c(\text{Zn}) \simeq c(\text{Cu}) \simeq 385 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- a) Écrire la réaction chimique qui s'est produite.**
- b)** Calculer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'expérience. Pour cela, on considèrera la solution suffisamment diluée pour assimiler : $c_{\text{sol}} \approx c_{\text{eau}}$. Dans une première approche on négligera aussi la capacité calorifique du zinc. (à justifier).
- c)** Dédire alors la chaleur de réaction $|Q'|$ pour la consommation d'une mole de zinc. Exprimer Q' algébriquement - Expliquer.
- d)** Si on considère le système solution-zinc, comme isolé, son énergie totale varie-t-elle au cours de l'expérience ? A quoi attribuez-vous l'élévation de température ?
- e)** La réaction spontanée précédente peut être réalisée dans la Pile DANIELL vue en cours. En rappeler le schéma de principe. soit : E , f.é.m. de la pile, r sa résistance interne, I l'intensité du courant. Lorsqu'on ferme le circuit, donner l'expression générale de la tension aux bornes de la pile : $U(PN) = ?$.
On relie les bornes de la pile à voltmètre de grande résistance, à quoi, alors $U(PN)$ est-elle égale ?
- f)** Le courant circule dans la pile le temps nécessaire pour faire réagir une mole de zinc. Calculer alors l'énergie électrique totale fournie par la pile. (On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$). Comparer cette énergie avec la quantité de chaleur $|Q'|$ précédente. Conclure.
- g)** Calculer la masse de zinc qui a réellement réagi au cours de l'expérience (b). Calculer la masse de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) solide utilisée pour préparer un litre de solution $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$. On donnera le tableau des masses molaires atomiques.
- h) Questions éventuelles suivant le temps disponible :**
Vous avez filtré la solution après réaction, qu'observez-vous sur le papier filtre ? Est-il rouge ? Le filtrat, couleur ? Conclure - Test de la soude pour mettre en évidence Zn^{2+} .
Pourquoi a-t-on pris un excès de zinc en poudre ?
Vous avez trempé une lame de zinc dans la solution cuivrique : qu'observez-vous sur la lame au bout de 1 mn ? Au bout de 15 mn ? Expliquer les couleurs.
Relever les résultats de l'ensemble de la classe pour $|Q'|$.
Calculer la valeur moyenne. Conclure. Comparer ce résultat avec les données de références (tables). Éventuellement, éliminer les résultats «douteux». Critiquer l'expérience. Chercher les sources d'erreurs possibles.

2. FICHE PROFESSEUR

Réponse aux questions et compléments :

La réaction est exothermique.

b) $|Q| = (\Gamma_{\text{sol}} + \Gamma_{\text{zn}} + \Gamma_{\text{cal}}) \Delta \theta = m_{\text{sol}}^{\text{eau}} \times C_{\text{sol}}^{\text{eau}} + m_{\text{zn}} C_{\text{zn}} + \Gamma_{\text{cal}}) \Delta \theta$

$$|Q| = (0,2 \times 4185 + 0,005 \times 385 + 125) (29,8 - 19,8)$$

or $0,005 \times 385 \approx 2 \text{ J}$, négligeable.

d'où $|Q| = 9620 \text{ J}$ (Voir paragraphe expériences)

Note : Un écart de $1/10^\circ \iff$ une variation de $|Q|$ de $96 \text{ J} \approx 100 \text{ J}$ environ.

Le calcul précédent montre bien que $M_{\text{zn}} C_{\text{zn}}$ est négligeable devant les termes $m_e c_e$ et $K \text{ cal}$. Noter l'imprécision sur $K \text{ cal}$: si celle-ci est de 8% cela entraîne sur $|Q|$ une variation de 100 J environ.

c) **Chaleur de réaction pour une mole de Zn consommée :**

La réaction écrite au «a» montre qu'une mole de zinc réagit exactement avec une mole d'ions cuivriques. Si on considère que la réaction a été totale, dans $0,2 \text{ l}$ de solution $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ de CuSO_4 , on trouve $0,2 \times 0,2 = 0,04 \text{ mol.}$ de Cu^{2+} ayant réagi avec $0,04 \text{ mol.}$ de Zn .

La chaleur de réaction ramenée à une mole est donc :

$$|Q'| = \frac{Q \times 1}{0,04} = \frac{9620}{0,04} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ J.}$$

Ce résultat comparé à celui donné par les tables : « $2,35 \cdot 10^5 \text{ J}$ » paraît tout à fait convenable.

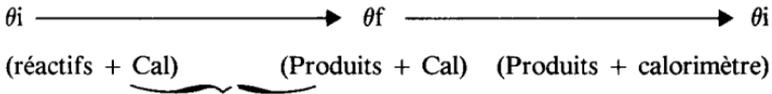
Note importante : Au cours de la réaction une partie de l'énergie est communiquée au calorimètre et aux accessoires. On a considéré que pendant l'élévation de température, l'ensemble calorimètre, réactifs n'échangeait pas de chaleur avec l'extérieur en première approximation. Une fois θ_f (valeur maximale de la température) atteinte, la température rediminue et au bout d'un temps assez long l'ensemble «calorimètre-produits» reprend la température initiale θ_i (température de la salle).

Initialement, calorimètre, réactifs, milieu ambiant, étaient en équilibre thermique (θ_i). Il y a réaction et ensuite retour à la température initiale θ_i ; La chaleur produite est transmise à l'extérieur. Le Système «produits de la réaction» a perdu de l'énergie, elle est restituée à l'extérieur : par convention, on la note négativement comme pour toutes les réactions exothermiques soit :

$$Q' = -2,4 \cdot 10^5 \text{ J. mol}^{-1}$$

- d) Contrairement aux expériences calorimétriques habituelles, ici les parties du système initial sont à même température θ_i ; il y a déjà équilibre thermique, mais ces parties réagissent entre elles. Si le système est parfaitement isolé, son énergie reste constante : si on considère que l'Énergie du système est représentée par l'Énergie potentielle et Cinétique de toutes les particules qui le constituent, au cours de la réaction il y a modification des «interactions» entre ces particules avec réarrangements électroniques au niveau de l'atome. L'énergie potentielle d'interaction est modifiée. (ou énergie potentielle chimique). On la retrouve sous forme d'énergie cinétique, l'agitation augmente au niveau microscopique : cela se traduit au niveau macroscopique par une élévation de température. Le système n'est pas parfaitement isolé : la chaleur est transmise à l'extérieur après retour à l'équilibre thermique initial. Cette quantité de chaleur mesure l'énergie chimique mise en jeu au cours de la réaction.

État initial :



Réaction rapide :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{pas d'échange avec l'extérieur} \\ \text{pression constante} \\ \text{masse du système : constante ; Volume} \approx \text{Cte} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} |Q| \text{ J est échangée, ici} \\ \text{cédée à l'extérieur du} \\ \text{système.} \end{array}$

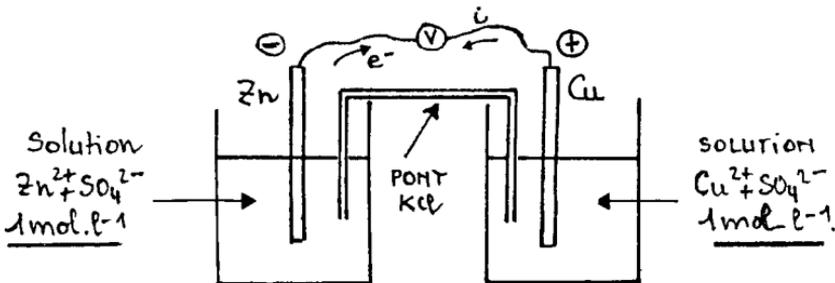
- e) Rappeler le principe de la Pile DANIELL, la détermination théorique et pratique de sa f.é.m. : E

$$U(\text{PN}) = E - r I \quad (r, \text{résistance interne de la pile})$$

$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

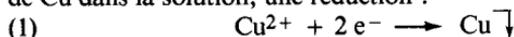
$$E = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

si I très petit (Voltmètre à grande résistance), on néglige rI d'où $U(\text{PN}) \approx E$ (voir cours d'électricité).



f) La réaction chimique dans la pile :

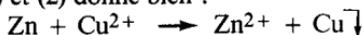
A la borne positive (Cu) arrivant des e^- de conduction, il y a au niveau de Cu dans la solution, une réduction :



A la borne négative (Zn) partent les e^- de conduction, il y a au niveau de Zn dans la solution une oxydation :



L'addition de (1) et (2) donne bien :



Lorsqu'une mole de zinc réagit, il y a libération de 2 moles d'électrons soit la quantité d'électricité $|q| = 2.N |e|$ avec : N = Nombre d'Avogadro $6,02.10^{23}$; $|e|$ charge électrique élémentaire : $1,6.10^{-19}$ C et $N|e| = 1 \text{ Faraday} = 1 F \approx 96500 \text{ C}$.

– Or l'énergie électrique **totale** fournie par la pile est de la forme :

$$W = EI \quad T \quad E : \text{f.é.m. de la pile}$$

(J) (V).(A). (s) I : intensité du courant, t durée nécessaire en s pour la mise en jeu de 2 moles d' e^- soit la circulation de 2 F.

– Calculons donc l'énergie électrique totale fournie par la pile :

$$W = E I t = E.q \quad (q = I t = 2 F)$$

$$W = 2F.E = 2 \times 96500 \times 1,1 \approx 2,12.10^5 \text{ J.}$$

1. Remarque : Si la résistance interne de la pile étudiée est faible, cette énergie électrique se retrouve pratiquement dans le circuit extérieur au générateur et représente le travail des forces électriques au cours du déplacement des électrons lorsqu'il se forme une mole de Cu.

Soit $W = U(\text{PN}).I.t = q.U (\text{PN})$ (voir cours).

2. Conclusion : * (1)

Nous avons trouvé $|Q'| = 2,4.10^5 \text{ J}$ et $|W| = 2,12.10^5 \text{ J}$. Dans une première approche aux incertitudes de mesure près, on peut dire que dans la pile l'énergie de la réaction s'est transformée en énergie électrique donc : $|Q'| \approx |W|$

En réalité, en thermodynamique : $|W| 2.F.E$, (= plus généralement à $n F E$, n = nombre de moles d' e^- en jeu) représente la variation d'enthalpie libre $|\Delta G|^{**}$ du système, alors que Q' représente l'enthalpie

** Pour les piles réversibles comme la pile DANIELL, ici, $|W| = |\Delta G|$. La non réversibilité entraîne sinon une diminution de la f.é.m. E et alors $|W| \leq |\Delta G|$.

de la réaction notée ΔH , sachant que :

$$\frac{\Delta G}{J} = \frac{\Delta H}{J} - T \frac{\Delta S}{J}$$

T : température absolue
S : terme entropique

donc $\Delta H = Q' = \Delta + T\Delta S$ $\Delta G < 0$; $T\Delta S < 0$ $|\Delta H| > |\Delta G|$

En fait, avant les travaux de GIBBS et HELMHOLTZ, on pensait que $|n FE|$ et $|Q'|$ étaient identiques. En première approximation cela est vrai vu la faiblesse de $T\Delta S$ ($0 < T\Delta S < 20\,000$ J).

3. Note complémentaire : * (2)

On peut déterminer par le calcul de l'enthalpie de réaction étudiée à partir des chaleurs de formations et de dissolution suivantes en appliquant la loi de HESS :

Données thermodynamiques :

Enthalpies de formations : CuSO_4 (solide) : $\Delta H = -770 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ZnSO_4 (solide) : $\Delta H = -979 \text{ kJ.mol}^{-1}$

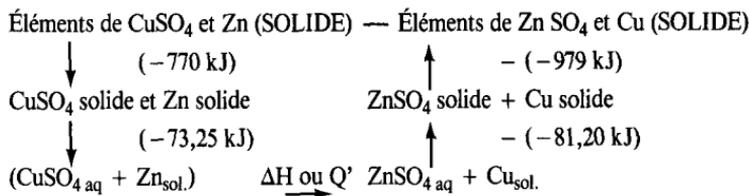
Enthalpies de dissolution dans l'eau :

CuSO_4 : $\Delta H = -73,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ZnSO_4 : $\Delta H = -81,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Corps simples - Enthalpie de formation $\Delta H = 0$

Méthode d'application de la Loi de HESS :



Il suffit d'écrire que : somme des enthalpies échangées = 0

soit $(-770) + (-73,25) + H - 979 + 81,2 = 0$

$-843,25 + \Delta H + 1060,20 = 0$

$\Delta H = 843,25 - 1060,20 = 216,95 \text{ kJ}$

soit environ : $\Delta H \approx 217 \text{ kJ} = 2,17 \cdot 10^5 \text{ J}$

- Résultat compatible avec les précédents.

g) Masses molaires atomiques en g.mol^{-1}

Le calcul ne présente aucune difficulté

Cu : 63,5 Zn : 65,4 O : 16 H : 1 S : 32

- la réaction a consommé 2,62 g de Zinc
- la masse de $(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$ nécessaire à la préparation au laboratoire d'une solution $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ est de 49,9 g.

h) Après filtration : la solution doit être incolore. Avec la soude on obtient un précipité blanc $\text{Zn}(\text{OH})_2$. (il disparaît dans un excès de soude : formation de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ incolore).

Le papier filtre est le plus souvent recouvert d'un solide gris-noir et non rouge.

Commentaires : Pour être sûr que tous les ions Cu^{2+} réagiront, on prendra 5 à 6 g de zinc, donc en excès. En effet, la réaction s'effectue sur le grain de zinc au contact : $(\text{Zn solide}) - (\text{CuSO}_4 \text{ solution})$, ce qui est plus superficiel que dans un contact (solution-solution).

D'autre part, les impuretés favorisent le démarrage de la réaction, donc attention au zinc trop pur.

Lorsqu'on trempe une lame de zinc dans une solution de CuSO_4 , rapidement elle se recouvre d'un dépôt noir : c'est du cuivre à l'état colloïdal peu adhérent. Ce phénomène est aussi observé au cours de l'électrolyse du sulfate de cuivre avec cathode en charbon. Si on laisse la lame plus longtemps on observe alors le dépôt rougeâtre de cuivre métallique (Fig. 7 Paragraphe Expériences).

Résultats obtenus par 9 groupes de travaux pratiques :

n° du Gr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta\theta^\circ\text{C}$	9,9	9,8	10	10	9,8	9,8	8,9	9,5	10
$\frac{ Q' }{10^5} \text{ J}$	2,38	2,36	2,4	2,4	2,36	2,36	2,14	2,29	2,4

$$\text{valeur moyenne } |Q'| = 2,34.10^5 \text{ J}$$

On compare avec $|Q'|$ donné par la littérature ($2,35.10^5 \text{ J}$), et $|W|$ $2,17.10^5 \text{ J}$.

Critique : La mesure n° 7 donne des résultats éloignés du reste de la série, car $\Delta\theta$ est relativement plus faible ; si on l'élimine, on trouve :

$$|Q'| \text{ moyen} = 2,37.10^5 \text{ J.}$$

Au cours de l'expérience l'agitation est très importante et il faut que tous les ions Cu^{2+} réagissent sinon des écarts seront observés.

3. CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette manipulation est soumise à la critique des collègues après essais en vue d'amélioration.

Les données thermodynamiques utilisées ici sont assez anciennes. Je serais reconnaissant aux collègues qui m'indiqueraient une valeur de ΔH° récente pour cette réaction. (Enthalpie standard : pression = un bar, température absolue 298°K).

Il est bien entendu qu'ici le but n'était pas de déterminer avec grande précision une chaleur de réaction, mais d'entrevoir une méthode expérimentale qui permet d'utiliser les notions d'énergie chimique et électrique du cours de Première S.

Important : Ne pas utiliser le nitrate cuivrique à la place du sulfate car en plus de la formation de Cu , il y a possibilité de dégagement de Dihydrogène, formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et Cu_2O .

* (1) Paragraphe 2f) 2. Conclusion :

Pour une transformation isotherme réversible, l'énergie libre (variation) a pour expression $\Delta F = - nF E$, alors que l'enthalpie libre est de la forme :

$$\Delta G = \Delta F + \Delta (p.V) \quad (\text{voir cours de thermodynamique}).$$

$$\Delta F + p (\Delta V) \quad (p : \text{pression} - V : \text{volume})$$

Ici $p = \text{Cte}$ et on néglige la variation de volume ce qui permet d'écrire :

$$\Delta G \approx \Delta F \quad (\Delta(pV) \approx 0 \text{ car } \Delta(pV) = p (\Delta V) \approx p (0) = 0)$$

d'où $\Delta G \approx \Delta F \approx \Delta H - T\Delta S$ ΔH est l'enthalpie de la réaction déterminée calorimétriquement à pression constante, transformation irréversible. Pour la pile Daniell :

$$\frac{dE}{dt} \approx 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ V } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (t : \text{température Celsius}).$$

$$\text{Soit } \Delta S^\circ = nF \frac{dE}{dt}$$

($\Delta S^\circ < 0$ car $\frac{dE}{dt} < 0$, l'exposant 0 indique l'état standard) (1 atm, 25°C)

$$\text{D'où } \Delta S^\circ = -2 \times 96500 \times 4.10^{-4} \longrightarrow T\Delta S^\circ = -(273 + 25) \times \Delta S^\circ$$

$$\text{soit } |T\Delta S^\circ| \approx 0,23.10^5 \text{ J Mol}^{-1}$$

avec $\Delta F^\circ \approx -nFE \approx -2,12.10^5 \text{ J.Mol}^{-1}$ on obtient

$\Delta H^\circ = -2,12.10^5 - 0,23.10^5 = -2,35.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ très proche de la valeur expérimentale moyenne obtenue : $|\Delta H| \approx 2,4.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ (obtenue au voisinage de 25°C).

*** (2) Paragraphe 2f) 3. Note complémentaire :**

On peut aussi rapidement trouver un ordre de grandeur de l'enthalpie de la réaction à partir des chaleurs de formation des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution aqueuse.

Les tables donnent les enthalpies standard suivantes (encore en K cal mol⁻¹)

$$\Delta H_f^\circ 25^\circ\text{C} (\text{Cu}^{2+}\text{aq}) = 15,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta H_f^\circ 25^\circ\text{C} (\text{Zn}^{2+}\text{aq}) = -36,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ Cu} = \Delta H_f^\circ \text{ Zn} = 0 \text{ avec la réaction : } \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}\text{aq} \xrightarrow{\Delta H^\circ\text{R}} \text{Zn}^{2+}\text{aq} + \text{Cu}$$

$$\text{on obtient : } \Delta H^\circ\text{R} = \Delta H_f^\circ (\text{Zn}^{2+}\text{aq}) - \Delta H_f^\circ (\text{Cu}^{2+}\text{aq}) = (-36,43) - (+15,32) = -51,75 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ (réaction exothermique).}$$

Passons aux unités internationales :

$$\Delta H^\circ\text{R} (25^\circ\text{C}) = -51,75 \times 4185 \approx 2,17.10^5 \text{ J.mol}^{-1}$$

L'ordre de grandeur est bien retrouvé.

4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thermodynamique chimique par P. SOUCHAY aux Éditions Masson.
- [2] Thermodynamique par P. BRUHAT aux Éditions Masson.
- [3] Cours de Physique Première S par P. BRUHAT aux Éditions Hatier.
- [4] Chimie et Thermodynamique par G. EMSCHWILLER aux Éditions Armand Colin.
- [5] Chimie générale par RAVAILLE aux Éditions J.B. Baillière.

EXPERIENCES :

(1)

5g 1g
 $m_{Zn} \geq 6g$
 Balance Roberval.

(2)

Solution $CuSO_4$
 0,2 mol/l

SOLUTION BLEUE

Eprouvette de 250ml.

(3)

$\theta_i = 19,8^\circ C$

200ml $CuSO_4$

Attendez l'équilibre thermique.

(4)

Zn

Thv

(5)

Verser rapidement Zn
 Boucher - agiter los
 lire θ_f .

$\theta_f = 29,8^\circ C$

BUTÉE.

(6)

PRODUITS DE LA REACTION

SOLUTION INCOLORE (Zn^{2+} ?)

test de la soude:

precipité blanc de $Zn(OH)_2$

excès de Soude

(7)

Zn

$CuSO_4$

$t = 1 \text{ min}$
 dépôt moui.

Zn

$CuSO_4$

$t = 15 \text{ min}$
 dépôt rouge : Cu metal.

le précipité disparaît. solution incolore.